

Synthese der 3-Desoxy-D-idose und 3-Desoxy-D-gulose

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANSJÖRG HUBER
aus Riehen (Basel-Stadt)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1949

Synthese der 3-Desoxy-D-idose und 3-Desoxy-D-gulose

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HANSJÖRG HUBER
aus Riehen (Basel-Stadt)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.

1949

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 7. Dezember 1948.

Prof. Dr. *M. Fierz*,
Dekan.

Herrn *Hansjörg Huber* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. Dez. 1948 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. Dez. 1948 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

Synthese der 3-Desoxy-D-idose und 3-Desoxy-D-gulose

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Pharmazeutischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



MEINEN LIEBEN ELTERN

Die Handschrift ist eine handschriftliche Kopie eines Briefes, der an die Eltern geschrieben wurde. Der Brief ist in deutscher Sprache verfasst und enthält eine persönliche Mitteilung. Die Handschrift ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben und ist in einem guten Zustand erhalten. Der Brief ist auf einem Stück Papier geschrieben, das in der Mitte gefaltet ist. Die Handschrift ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.

Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.

- 1. Die Handschrift ist eine handschriftliche Kopie eines Briefes, der an die Eltern geschrieben wurde.
- 2. Der Brief ist in deutscher Sprache verfasst und enthält eine persönliche Mitteilung.
- 3. Die Handschrift ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben und ist in einem guten Zustand erhalten.
- 4. Der Brief ist auf einem Stück Papier geschrieben, das in der Mitte gefaltet ist.
- 5. Die Handschrift ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.
- 6. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.
- 7. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.
- 8. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.
- 9. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.
- 10. Der Brief ist in der Mitte des Papiers zu sehen und ist in einer eleganten Kurrent-Schrift geschrieben.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544301_0176

Synthese der 3-Desoxy-D-idose und 3-Desoxy-D-gulose

Geeignete Derivate von 2,3-Anhydrozuckern lassen sich durch Behandlung mit Na-merkaptid und anschliessende katalytische Entschwefelung der entstehenden Methylthio-verbindungen mit *Raney-Nickel* nach *Mozingo* und Mitarb.¹⁾ in Abkömmlinge von Desoxyzuckern überführen^{e)}2)3)4)5)6)7). Dabei entstehen je nach der räumlichen Lage des Äthylenoxydringes entweder 2- oder 3-Desoxyzucker⁶⁾. Hingegen gibt die direkte Druckhydrierung von Anhydrozuckern, z. B. von Derivaten der 2,3-Anhydro-D-mannose und 2,3-Anhydro-D-allose, mit *Raney-Nickel* praktisch ausschliesslich Abkömmlinge von 3-Desoxyzuckern^{f)}5). Während also beispielsweise aus 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-mannosid nach beiden Methoden dieselbe 3-Desoxy-D-mannose⁵⁾ erhalten wird, liefert das analoge Derivat der D-Allose je nach benützter Methode 2 verschiedene Zucker^{f)}3)4).

In dieser Arbeit wurde die Druckhydrierung von 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-talosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I)^{a)}b) und 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (X)^{a)}b)e) untersucht. Wie sich zeigte, entstehen auch hier ausschliesslich oder vorzugsweise Derivate von 3-Desoxyzuckern, während X nach der Merkaptidmethode früher in 2-Desoxy-D-idose übergeführt wurde^{e)}.

Zur Bereitung der Ausgangssubstanzen I und X wurde die schon mehrfach abgeänderte Vorschrift nochmals modifiziert. 4,6-Benzal- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ wurde partiell tolysiert, das Gemisch der Tosylate mit Na-methylat erwärmt und die Trennung erst mit den entstandenen Anhydroverbindungen vorgenommen. Die Hauptmenge von I konnte durch direkte Krystallisation gewonnen werden. Der Rest, sowie das leichter lösliche X, wurde nach Chromatographie isoliert.

1) *R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers*, Am. Soc. **65**, 1013 (1943).

2) Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

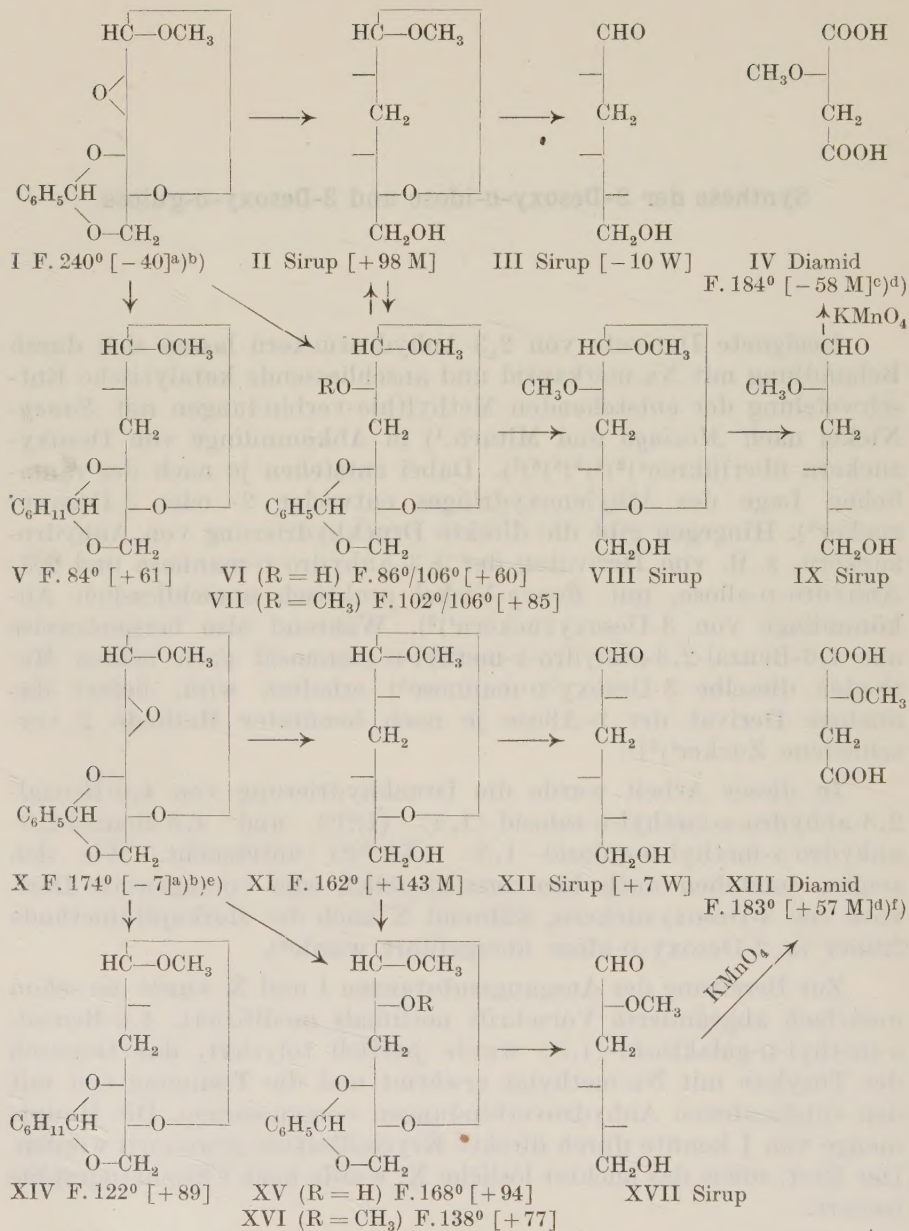
3) *R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein*, Exper. **1**, 336 (1945).

4) *R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein*, Helv. **29**, 371 (1946).

5) *H. R. Bolliger, D. A. Prins*, Helv. **29**, 1061 (1946).

6) *M. Gut, D. A. Prins, T. Reichstein*, Helv. **30**, 743 (1947).

7) *M. Gut, D. A. Prins*, Helv. **30**, 1223 (1947).



Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundeten spez. Drehungen für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: ohne Bezeichnung = Chloroform; M = Methanol; W = Wasser.

^{a)} E. Sorkin, T. Reichstein, *Helv.* **28**, 1 (1945).

^{b)} M. Gyr, T. Reichstein, *Helv.* **28**, 226 (1945).

^{c)} T. Purdie, G. W. Neave, *Soc.* **97**, 1519 (1910).

^{d)} C. W. Shoppee, T. Reichstein, *Helv.* **25**, 1611 (1942).

^{e)} A. C. Maehly, T. Reichstein, *Helv.* **30**, 496 (1947).

^{f)} D. A. Prins, *Helv.* **29**, 1 (1946).

Die Druckhydrierung von I in Methanol mit *Raney*-Nickel lieferte zur Hauptsache II, daneben noch etwas Hexahydrobenzalverbindung V und Benzalverbindung VI. Durch Verteilung zwischen Wasser und Chloroform liess sich das rohe Glykosid II leicht abtrennen. Aus den chloroformlöslichen Anteilen wurden V und VI nach Chromatographie krystallisiert erhalten. Die Öffnung des Äthylenoxydringes unter Erhaltung der Benzalgruppierung bei der Druckhydrierung ist hier erstmals beobachtet worden. Durch Benzalierung des rohen II wurde ebenfalls die krystallisierte Benzalverbindung VI erhalten, wodurch die Stellung des Benzalrestes gesichert ist. Für die weitere Konstitutionsbestimmung wurde VI mit Ag_2O und CH_3J ¹⁾ methyliert und das krystallisierte Methylderivat VII durch partielle Hydrolyse mit 0,01-n. H_2SO_4 von der Benzalgruppe befreit. Der so erhaltene Glykosid-methylester VIII gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion²⁾³⁾⁴⁾ keine Färbung und wurde durch 3-stündiges Erwärmen mit 0,75-n. Schwefelsäure⁵⁾ zum freien Zucker IX hydrolysiert. Der in Anlehnung an eine frühere Vorschrift⁴⁾ durchgeführte Abbau von IX mit KMnO_4 gab L-Methoxy-bernsteinsäure (IV), die als krystallisiertes Diamid charakterisiert wurde. Wäre der Äthylenoxydring in 2-Stellung hydriert worden, so hätte D-Methoxy-bernsteinsäure (XIII) resultieren müssen.

Weiter wurde das reine Benzalderivat VI durch Erwärmen mit 0,01-n. H_2SO_4 debenzaliert und das 3-Desoxy- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II) nach Destillation im Hochvakuum als Sirup in analysenreiner Form gewonnen. Dreistündiges Erwärmen mit 0,75-n. H_2SO_4 führte zur freien 3-Desoxy-D-idose (III), die ebenfalls analysenrein, aber nur als Sirup erhalten wurde. Zum Unterschied von der Idose^{a)} zeigt dieser Zucker keine Tendenz, in ein Anhydrid überzugehen. Bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion gaben weder II noch III eine Blaufärbung. III wurde auch noch ins Osazon, sowie ins p-Brom-phenylhydrazon übergeführt, doch krystallisierten beide Derivate bisher nicht.

Die Druckhydrierung des Gulosederivates X verlief prinzipiell gleich, aber weniger einheitlich. Der wasserlösliche Teil (Hauptmenge) der Hydrierungsprodukte erwies sich als Gemisch, aus dem das 3-Desoxy- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XI) in schlechter Ausbeute in Krystallen isoliert werden konnte. Die Hauptmenge war amorph, gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung und zeigte eine um 30° niedrigere spez. Drehung als XI. Nach Benzalierung liess sich durch Chromatographie nur noch eine kleine Menge der krystal-

1) T. Purdie, J. C. Irvine, Soc. **83**, 1021 (1903).

2) C. C. Keller, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **5**, 277 (1895).

3) H. Kiliani, Arch. Pharm. **234**, 273 (1896); **251**, 567 (1913).

4) Ausführung nach J. v. Euw, T. Reichstein, Helv. **31**, 883 (1948).

5) Ein 2-Desoxy-pyranosid wäre erheblich rascher gespalten worden.

lisierten Benzalverbindung XV isolieren, während der Rest wieder amorph blieb und nicht weiter untersucht wurde. Das krystallisierte XI gab bei der Benzalierung hingegen in guter Ausbeute XV. Dieselbe krystallisierte Benzalverbindung XV liess sich in Spuren neben grösseren Mengen der Hexahydro-benzalverbindung XIV auch aus den chloroformlöslichen Anteilen des Hydrierungsgemisches durch Chromatographie isolieren, wodurch die Stellung der Benzalgruppe gesichert ist. Auch die Hexahydroverbindung XIV liess sich durch Erwärmen mit 0,05-n. H_2SO_4 in wässrigem Methanol in krystallisiertes XI überführen. Ferner wurde XV in gleicher Weise wie das oben beschriebene Idosederivat VI methyliert, das krystallisierte Methylderivat XVI zum freien Zucker XVII hydrolysiert und dieser mit KMnO_4 abgebaut. Es resultierte D-Methoxy-bernsteinsäure (XIII), die wiederum als Diamid charakterisiert wurde. Damit ist die Konstitution von XI und XV gesichert.

Schliesslich wurde eine kleine Menge des krystallisierten XI durch 3-stündiges Erwärmen mit 0,75-n. H_2SO_4 hydrolysiert, wobei die freie 3-Desoxy-D-gulose (XII) in analysenreiner Form, aber ebenfalls nur als Sirup gewonnen wurde. Sie reduzierte *Fehling'sche* Lösung stark und gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung.

Damit sind alle 4 theoretisch möglichen 3-Desoxyhexosen der D-Reihe bekannt geworden. Bisher hat keine krystallisiert. Es handelt sich aber durchwegs um Stoffe, die in ihrer Beständigkeit und ihren Reaktionen den Hexosen selbst näher stehen als den 2-Desoxyhexosen.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden eine Stunde im Hochvakuum bei 50° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes erwähnt, 2 Stunden bei 50° . „Schweinchen“ bedeutet, dass die unmittelbar vor der Verbrennung getrocknete Substanz im Schweinchen eingewogen wurde.

2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-D-talosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I) und 2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (X).

12,5 g 4,6-Benzal- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ in 25 cm^3 absolutem Pyridin wurden mit 10,7 g Tosylchlorid in 12,5 cm^3 absolutem Pyridin umgesetzt¹⁾ und gaben 16 g rohes, in Chloroform-Äther lösliches Material. Durch Versetzen mit Methanol schieden sich 3,8 g Ditosylat ab. Umkrystallisieren der Mutterlauge aus Aceton-Äther gab 6,9 g Krystallgemisch, das vorwiegend aus 2- und 3-Monotosylat bestand. Dieses wurde in 140 cm^3 Methanol gelöst und mit der Lösung von 2,4 g Natrium in 40 cm^3 Methanol 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der dunkel gefärbten Lösung fielen 1,15 g I vom Smp. $235\text{--}240^\circ$ aus. Nach Zugabe von Wasser und Verdampfen des Methanols im Vakuum wurde mit Chloroform-Äther ausgeschüttelt, wobei 1,65 g an X reiches Krystallgemisch vom Smp. $160\text{--}170^\circ$ resultierten. 14-stündiges Stehen der Monotosylate in der NaOCH_3 -Lösung bei 20° zeitigte keinen Umsatz¹⁾.

¹⁾ Vgl. L. F. Wiggins, Soc. 1944, 522.

10 g 2,3-Ditosyl-4,6-benzal- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ in 75 cm³ absolutem Benzol wurden 1 Stunde mit 31 cm³ 2,7-n. NaOCH₃-Lösung gekocht. Ausschütteln mit Benzol-Äther und Umkrystallisieren aus Aceton-Äther ergab 1,35 g an X angereicherte Krystalle vom Smp. 160–170° und 0,5 g an I angereicherte Krystalle vom Smp. 160–200°. Umsetzung der Ditosyl-Verbindung mit NaOCH₃ bei 18° während 48 Stunden ergab noch beträchtliche Mengen an Ausgangsmaterial. Versuche unter den von Hudson und Mitarbeitern bei analogen Glucose-derivaten angewendeten Bedingungen¹⁾ führten zu negativen Resultaten.

4 g an X angereichertes Krystallgemisch vom Smp. 160–170° wurden an 120 g Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (1:1) wurden 1,6 g X vom Smp. 174–175° und 0,6 g I vom Smp. 240–242° eluiert, während mit Benzol-Äther-Gemischen die bei der Umsetzung entstandenen 2- resp. 3-Methyläther^{a)} herausgelöst wurden. I und X wurden bei weiteren Ansätzen in oft beträchtlich wechselnden Ausbeuten erhalten^{a)b)}.

3-Desoxy- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II), 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (VI) und 3-Desoxy-4,6-hexahydrobenzal- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (V) aus I.

1,6 g 2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-D-talosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I) vom Smp. 241–242° wurden in 10 cm³ Methanol suspendiert und nach Zugabe von aus 1,9 g gepulverter Nickel-Aluminium-Legierung frisch bereitetem Raney-Nickel 16 Stunden bei 100° und 100 Atm. H₂-Druck im Rotierautoklaven hydriert. Die homogene, nach Toluol riechende Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit wenig gewaschener Tierkohle geklärt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 20 cm³ Wasser aufgenommen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Eindampfen der wässrigen Phase im Vakuum gab 0,65 g rohes II als farblosen Sirup, der direkt weiter verarbeitet wurde (siehe unten).

Eindampfen des chloroformlöslichen Teiles gab 0,5 g Sirup, der nach einigen Tagen teilweise krystallisierte. Da die Reinigung durch Umkrystallisieren verlustreich war, wurde an 15 g Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (4:1) und (1:1) wurden 210 mg krystallisiertes Hexahydrobenzal-derivat V eluiert, die nach Umkrystallisieren aus Petroläther den Smp. 84–85° zeigten. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +60,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 2,319$ in Chloroform).

58,10 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +1,41^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde bei 80° Badtemperatur im Hochvakuum sublimiert und aus Petroläther umkrystallisiert (Schmelzpunkt unverändert). Vor dem Verbrennen wurde im Vakuum kurz geschmolzen.

3,891 mg Subst. gaben 8,80 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O (*F. W.*)

C₁₄H₂₄O₅ (272,33) Ber. C 61,74 H 8,89%

Gef. „ 61,72 „ 9,03%

Mit Petroläther-Benzol (1:1) und Benzol wurden noch 130 mg Krystalle vom Smp. 106–108° abgelöst, die mit dem weiter unten beschriebenen 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (VI) identisch waren (Mischprobe).

3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (VI) aus II.

650 mg 3-Desoxy- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II) (Rohprodukt) wurden mit 0,7 g frisch geschmolzenem und gepulvertem ZnCl₂ und 6 cm³ frisch destilliertem Benzaldehyd 24 Stunden bei 18° geschüttelt. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde darauf mit ca. 15 cm³ Methanol verdünnt und sofort mit 2-n. Sodalösung versetzt, bis das p_H 8–9 betrug, dann zur Sedimentation des ZnCO₃ kurz erwärmt und abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit heissem Methanol mehrmals gut ausgewaschen, die vereinigten Filtrate im

¹⁾ N. K. Richtmyer, C. S. Hudson, Am. Soc. **63**, 1727 (1941).

Vakuum eingengt, 4mal mit wenig Wasser versetzt und wieder eingengt und nach Verjagen sämtlichen Benzaldehyds zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Chloroformlösung hinterliess beim Eindampfen 840 mg Sirup. Aus Äther-Petroläther schieden sich nach Animpfen¹⁾ 450 mg VI als Nadeln vom Smp. 81—84° ab. Durch Chromatographie der Mutterlaugen wurden mit Petroläther-Benzol (4:1) und reinem Benzol weitere 150 mg VI erhalten, total 600 mg. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther schmolz die Substanz bei 86—87°, erstarbte bei weiterem Erwärmen wieder und schmolz erneut bei 106—108°; später wurde die tiefer schmelzende Modifikation nicht mehr beobachtet. Die Mischprobe mit V schmolz bei 65—110°. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +59,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,906$ in Chloroform).

9,150 mg Subst. zu 1,0094 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{22} = +0,54^\circ \pm 0,02^\circ$

Vor dem Verbrennen wurde die Substanz im Vakuum kurz geschmolzen.

3,847 mg Subst. gaben 8,89 mg CO_2 und 2,38 mg H_2O (*F. W.*)

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (266,28) Ber. C 63,14 H 6,82%

Gef. „ 63,06 „ 6,92%

Mit Benzol-Äther-Mischungen wurden bei der Chromatographie noch eine Spur Krystalle isoliert, die nach Umkrystallisieren aus Aceton-Äther bei 176—181° schmolzen; die geringe Menge erlaubte jedoch keine weitere Untersuchung.

3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (VII).

430 mg 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (VI) vom Smp. 104—106° wurden mit 4 g Silberoxyd und 15 cm^3 Methyljodid 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Methyljodids und kurzem Trocknen im Vakuum wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen. Beim Eindampfen verblieben 420 mg Sirup, der beim Anreiben mit Äther krystallisierte. Umkrystallisieren aus Äther ergab 50 mg VII vom Smp. 106—108°; die schlechter schmelzenden Fraktionen aus den Mutterlaugen wurden mit frischem Ag_2O und CH_3J 10 Stunden lang nachmethyliert und lieferten 350 mg vom Smp. 103—106°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther-Petroläther gab insgesamt 350 mg VII vom Doppelschmelzpunkt 101—102°/106—108°, unverändert nach Sublimation bei 125° Badtemperatur und 0,01 mm Hg und nochmaligem Umkrystallisieren. Die Mischprobe mit VI schmolz bei 80—104°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +84,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1,365$ in Chloroform).

34,20 mg Subst. zu 2,5050 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{20} = +1,16^\circ \pm 0,03^\circ$

Vor dem Verbrennen wurde die Substanz im Vakuum kurz geschmolzen.

3,702 mg Subst. gaben 8,72 mg CO_2 und 2,40 mg H_2O (*F. W.*)

3,571 mg Subst. gaben 5,961 mg AgJ (*Zeisel*) (*F. W.*)

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (280,31) Ber. C 64,27 H 7,19 $-\text{OCH}_3$ 22,14%

Gef. „ 64,28 „ 7,26 „ 22,06%

3-Desoxy-D-idose-2-methyläther (IX).

300 mg 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (VII) vom Smp. 99—101° wurden in 3 cm^3 Methanol und 7 cm^3 0,01-n. H_2SO_4 75 Minuten auf 100° erwärmt. Nach Abdampfen des Methanols im Vakuum wurde mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Phase mit gewaschenem BaCO_3 in der Hitze neutralisiert und über BaCO_3 filtriert. Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Ausziehen mit Aceton ergab nach Filtrieren über wenig Tierkohle und Abdampfen des Acetons 190 mg 3-Desoxy- α -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (VIII) als Sirup. Die *Keller-Kiliani*-Reaktion ergab keine Färbung.

¹⁾ Impfkristalle waren durch Chromatographie erhalten worden.

190 mg VIII wurden in 15 cm³ 0,75-n. H₂SO₄ unter Kontrolle der optischen Drehung auf 100° erhitzt. Nach 3 Stunden war die Drehung konstant; es wurde mit BaCO₃ neutralisiert, filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen. Die über wenig gewaschene Tierkohle filtrierte Lösung hinterliess beim Eindampfen im Vakuum 165 mg IX als farblosen Sirup, der *Fehling'sche* Lösung stark reduzierte. Der so erhaltene Zuckersirup wurde ohne weitere Reinigung oxydiert.

L-Methoxy-bernsteinsäure-diamid (IV)^d aus IX.

165 mg 3-Desoxy-D-idose-2-methyläther (Rohprodukt) wurden in 3 cm³ Wasser gelöst und unter Durchleiten von CO₂ innert 2 Stunden tropfenweise mit der Lösung von 612 mg KMnO₄ in 12 cm³ Wasser versetzt. Nach 16-stündigem Stehen im Dunkeln war die Mischung entfärbt. Darauf wurde mit 2-n. K₂CO₃-Lösung bis zur eben alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein versetzt und zur Sedimentation des Braunsteins 15 Minuten auf 50° erwärmt. Dieser wurde abgenutscht und mit heissem Wasser gut gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden im Vakuum eingedampft, der Rückstand tropfenweise mit 1-proz. HCl in Methanol bis zur deutlich kongosauren Reaktion, dann mit überschüssiger ätherischer Diazomethanolösung versetzt. Die klare gelbe Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand erneut mit HCl in Methanol, dann mit ätherischer Diazomethanolösung behandelt und diese Operation und Abdekantieren noch ein drittes Mal wiederholt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden eingedampft und der rohe Methyl ester im Molekularkolben bei 90° und 12 mm Hg destilliert. Das farblose Destillat wurde mit 0,5 cm³ bei 0° mit NH₃ gesättigtem Methanol versetzt und 48 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurden aus Methanol-Äther 13 mg Diamid IV vom Smp. 179–181° erhalten. Nach Sublimation bei 0,01 mm Hg und nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 184–185°; die Mischprobe mit L-Methoxy-bernsteinsäure-diamid schmolz ebenso. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{17} = -58,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,086$ in Methanol).

10,904 mg Subst. zu 1,00293 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0,63^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum ein Tag bei 20° über P₂O₅ getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,490 mg Subst. gaben 5,23 mg CO₂ und 2,10 mg H₂O (*F. W.*)

3,330 mg Subst. gaben 0,566 cm³ N₂ (19°, 736 mm) (*F. W.*)

C ₅ H ₁₀ O ₃ N ₂ (146,15)	Ber. C 41,09	H 6,90	N 19,17%
	Gef. „ 40,90	„ 6,73	„ 19,24%

3-Desoxy- α -methyl-D-idosid-⟨1,5⟩ (II)• aus VI.

600 mg 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-idosid-⟨1,5⟩ vom Smp. 107–109° wurden in 6 cm³ Methanol und 15 cm³ 0,01-n. H₂SO₄ 75 Minuten auf 100° erhitzt. Aufarbeitung wie bei VIII ergab 400 mg Sirup, der *Fehling'sche* Lösung nicht reduzierte. Die *Keller-Kiliani*-Reaktion gab keine Färbung. $[\alpha]_D^{20} = +98,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 3,678$ in Methanol).

36,958 mg Subst. zu 1,00293 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +3,62^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde eine Probe bei 125° Blocktemperatur und 0,01 mm Hg destilliert und 2 Tage über P₂O₅ getrocknet (Schweinchen).

3,580 mg Subst. gaben 6,18 mg CO₂ und 2,56 mg H₂O (*F. W.*)

3,129 mg Subst. gaben 4,099 mg AgJ (*Zeisel*) (*F. W.*)

C ₇ H ₁₄ O ₅ (178,18)	Ber. C 47,18	H 7,92	—OCH ₃ 17,42%
	Gef. „ 47,11	„ 8,00	„ 17,31%

3-Desoxy-D-idose (III).

350 mg 3-Desoxy- α -methyl-D-idosid-⟨1,5⟩ (II) wurden in 10 cm³ 0,75-n. H₂SO₄ auf 100° erhitzt. Nach 3 Stunden war die optische Drehung konstant. Aufarbeitung wie bei IX

lieferte 250 mg Sirup, der in wenig Wasser aufgenommen und durch nochmalige Filtration durch gewaschene Tierkohle von unlöslichen anorganischen Bestandteilen gereinigt wurde. $[\alpha]_D^{18} = -10,4^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 3,380$ in Wasser); nach 4 Stunden unverändert.

33,880 mg Subst. zu $1,00293 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{18} = -0,35^\circ \pm 0,01^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Tage im Hochvakuum bei 20° über P_2O_5 getrocknet (Schweinchen).

3,689 mg Subst. gaben 5,95 mg CO_2 und 2,39 mg H_2O (F. W.)

$C_6H_{12}O_5$ (164,16) Ber. C 43,90 H 7,37%

Gef. „ 44,02 „ 7,25%

Der Zuckersirup reduzierte *Fehling'sche* Lösung stark und gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung.

3-Desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XI),

3-Desoxy-4,6-hexahydrobenzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XIV)

und 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XV) aus X.

1,91 g 2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (X) vom Smp. $174-175^\circ$ wurden 16 Stunden bei 100° und 80 Atm. H_2 -Druck unter Zugabe von aus 2 g Nickel-Aluminium-Legierung bereitetem *Raney*-Nickel hydriert und wie bei I beschrieben aufgearbeitet. Der $CHCl_3$ -Auszug ergab 300 mg Sirup, der alsbald krystallisierte. Da eine Reinigung durch Umkrystallisieren verlustreich war, wurde an 9 g Al_2O_3 chromatographiert. Mit Benzol und Benzol-Äther (29:1) wurden 100 mg XIV in krystalliner Form eluiert, die nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei $120-122^\circ$ schmolzen. Zur Analyse und Drehung wurde die Substanz noch 3mal umkrystallisiert, der Schmelzpunkt lag dann bei $122-123^\circ$. $[\alpha]_D^{18} = +89,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,978$ in Chloroform).

9,882 mg Subst. zu $1,0094 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{18} = +0,87^\circ \pm 0,02^\circ$

Vor der Verbrennung wurde 1 Stunde bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,841 mg Subst. gaben 8,70 mg CO_2 und 3,07 mg H_2O (F. W.)

$C_{14}H_{24}O_5$ (272,33) Ber. C 61,74 H 8,89%

Gef. „ 61,81 „ 8,94%

Als Nebenprodukt wurden bei der Chromatographie ca. 3 mg einer Substanz vom Smp. $166-168^\circ$ aufgefunden, die sich als 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XV) erwies (Mischprobe).

Die wässrige Phase wog nach Eindampfen im Vakuum 1,0 g und krystallisierte teilweise. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol-Äther und Methanol-Aceton-Äther gab 250 mg XI als körnige Krystalle vom Smp. $162-163^\circ$. $[\alpha]_D^{16} = +143,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,250$ in Methanol).

12,538 mg Subst. zu $1,00293 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{16} = +1,71^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde bei 130° Badtemperatur und 0,01 mm Hg sublimiert und 1 Tag im Vakuum bei 20° über P_2O_5 getrocknet.

3,791 mg Subst. gaben 6,579 mg CO_2 und 2,742 mg H_2O (O. A.)

3,371 mg Subst. gaben 4,484 mg AgJ (*Zeisel*) (F. W.)

$C_7H_{14}O_5$ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92 $-OCH_3$ 17,42%

Gef. „ 47,36 „ 8,09 „ 17,58%

Die Krystalle gaben bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung.

Die sirupöse, wasserlösliche Mutterlauge von XI zeigte ebenfalls negative *Keller-Kiliani*-Reaktion. Zur Reinigung wurde der Sirup im Molekularkolben bei 0,01 mm Hg und 130° Badtemperatur destilliert. $[\alpha]_D^{19} = +108,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 4,970$ in Methanol).

49,950 mg Subst. zu $1,00293 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{19} = +5,40^\circ \pm 0,02^\circ$

3-Desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XI) aus XIV.

35 mg 3-Desoxy-4,6-hexahydrobenzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XIV) vom Smp. 121–122° wurden mit 0,5 cm³ Methanol und 3 cm³ 0,05-n. H₂SO₄ 150 Minuten auf 100° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung mit BaCO₃ erhielt man 24 mg XI in körnigen Krystallen, die nach Umkrystallisieren aus Methanol-Äther bei 162–164° schmolzen; Mischprobe ebenso.

Beim Erhitzen von XIV mit 0,01-n. H₂SO₄ war nach 2 Stunden noch keine Abspaltung des Hexahydrobenzal-restes eingetreten.

3-Desoxy-D-gulose (3-Desoxy-D-galaktose) (XII).

100 mg 3-Desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XI) vom Smp. 162–163° wurden in 5 cm³ 0,75-n. H₂SO₄ 180 Minuten auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Drehung konstant; nach Aufarbeitung, wie oben bei III beschrieben, erhielt man 72 mg Sirup, der *Fehling'sche* Lösung stark reduzierte und bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung gab. Zur Analyse und Drehung wurde nochmals über wenig gewaschene Tierkohle filtriert. $[\alpha]_D^{20} = +6,94^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,298$ in Wasser), nach 4 Stunden unverändert.

13,015 mg Subst. zu 1,00293 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,09^\circ \pm 0,02^\circ$

Vor der Verbrennung wurde 12 Stunden im Hochvakuum bei 20° über P₂O₅ getrocknet (Schweinchen).

2,488 mg Subst. gaben 3,990 mg CO₂ und 1,640 mg H₂O (O. A.)

C ₆ H ₁₂ O ₅ (164,16)	Ber. C 43,90	H 7,37%
	Gef. „ 43,76	„ 7,38%

3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XV) aus XI.

165 mg 3-Desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XI) vom Smp. 160–162° (im Vakuum-exsikkator über P₂O₅ getrocknet) wurden mit 170 mg ZnCl₂ und 2 cm³ frisch destilliertem Benzaldehyd wie bei VI beschrieben benzaliert und aufgearbeitet. Beim Einengen der wässrigen Lösung krystallisierte die Benzalverbindung XV spontan aus; sie wurde direkt abfiltriert und mit Wasser gut gewaschen. Ausbeute 200 mg nadelförmige Krystalle vom Smp. 165–167°. Durch Ausziehen der Mutterlauge mit Chloroform konnten noch 40 mg vom Smp. 164–167° erhalten werden, insgesamt also 240 mg. Zur Analyse wurde im Molekularkolben bei 0,01 mm Hg und 135° Badtemperatur sublimiert und aus Chloroform-Äther umkrystallisiert; der Schmelzpunkt stieg dadurch auf 168–169°. $[\alpha]_D^{20} = +94,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,199$ in Chloroform).

12,012 mg Subst. zu 1,00293 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +1,13^\circ \pm 0,02^\circ$

Vor dem Verbrennen wurde 5 Stunden im Hochvakuum bei 50° getrocknet.

2,840 mg Subst. gaben 6,588 mg CO₂ und 1,774 mg H₂O (O. A.)

C ₁₄ H ₁₈ O ₅ (266,28)	Ber. C 63,14	H 6,82%
	Gef. „ 63,30	„ 6,99%

Die Benzalierung des bei der Druckhydrierung von X erhaltenen, wasserlöslichen Rohsirups (1,04 g) mit 1,3 g ZnCl₂ und 10 cm³ Benzaldehyd lieferte nach üblicher Aufarbeitung 1,5 g Chloroform-Auszug. Dieses sirupöse Produkt ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Äther und Chloroform-Äther 130 mg Krystalle vom Smp. 166–168°. Die Mutterlaugen wurden an 40 g Al₂O₃ chromatographiert; mit Petrol-äther-Benzol (1:1) wurden noch 140 mg XV vom Smp. 163–167° eluiert. Mit Petrol-äther-Benzol (2:1) erhielt man 60 mg lange, nadelförmige Krystalle vom Smp. 110–112°. $[\alpha]_D^{19} = +76,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,040$ in Chloroform).

10,462 mg Subst. zu 1,00293 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,80^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde nochmals aus Äther-Petroläther umkrystallisiert; die Analysenwerte stimmen am besten mit der Formel eines Bis-desoxy-benzal-methyl-hexosids überein.

2,960 mg Subst. gaben 7,384 mg CO₂ und 1,958 mg H₂O (O. A.)

C₁₄H₁₈O₅ (250,28) Ber. C 67,18 H 7,24%

Gef. „ 68,07 „ 7,40%

Möglicherweise war dieses Nebenprodukt noch nicht ganz rein.

3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (XVI).

350 mg 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XV) wurden mit 15 cm³ CH₃J und 4,5 g Ag₂O 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die wie bei VII durchgeführte Aufarbeitung gab nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther-Petroläther 300 mg Krystalle als Nadeln vom Smp. 137–139°. Die Nachmethylierung der schlecht krystallisierenden Mutterlaugen ergab nochmals 30 mg vom Smp. 134–138°. Zur Analyse wurde bei 120° Badtemperatur und 0,01 mm Hg im Molekularkolben sublimiert und noch 2mal umkrystallisiert; der Schmelzpunkt lag dann bei 138–139°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +76,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,307$ in Chloroform).

13,110 mg Subst. zu 1,00293 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +1,00^\circ \pm 0,02^\circ$

Vor der Verbrennung wurde 6 Stunden bei 80° und 0,005 mm Hg getrocknet.

3,254 mg Subst. gaben 7,681 mg CO₂ und 2,070 mg H₂O (O. A.)

4,777 mg Subst. verbr. 10,060 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃-Lösung (Zeisel-Vieböck) (O. A.)

C₁₅H₂₀O₅ (280,31) Ber. C 64,27 H 7,19 —OCH₃ 22,14%

Gef. „ 64,42 „ 7,12 „ 22,40%

D-Methoxy-bernsteinsäure-diamid (XIII)^d) aus XVI.

375 mg 3-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther vom Smp. 136–138° wurden in 5 cm³ Methanol suspendiert und mit 10 cm³ 0,01-n. H₂SO₄ 1 Stunde auf 100° erhitzt. Zur Entfernung des Benzaldehyds wurde im Vakuum eingeeengt, 2mal mit wenig Wasser versetzt und wieder eingeeengt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden war. Nun wurde mit 15 cm³ 0,75-n. H₂SO₄ 3 Stunden auf 100° bis zur Drehungskonstanz erhitzt, die abgekühlte Lösung mit wenig Äther ausgeschüttelt, die wässrige Phase mit BaCO₃ neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen. Die über wenig Tierkohle filtrierte Lösung hinterliess beim Eindampfen im Vakuum 236 mg Sirup XVII, der *Fehling'sche* Lösung kräftig reduzierte. Dieser Zuckersirup wurde ohne weitere Reinigung in 4 cm³ H₂O gelöst und in üblicher Weise mit 875 mg KMnO₄ in 17 cm³ H₂O abgebaut^d). Die Aufarbeitung lieferte 20 mg D-Methoxy-bernsteinsäure-diamid (XIII)^d)^f) vom Smp. 180–183°; nach Sublimieren im Molekularkolben bei 170° Badtemperatur und 0,01 mm Hg und Umkrystallisieren aus Methanol-Äther stieg der Schmelzpunkt auf 183–184°; die Mischprobe mit L-Methoxy-bernsteinsäure-diamid schmolz bei 176–180°¹). Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +56,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,989$ in Methanol).

9,916 mg Subst. zu 1,00293 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,56^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum 2 Tage über P₂O₅ bei 20° getrocknet.

3,957 mg Subst. gaben 5,950 mg CO₂ und 2,397 mg H₂O (O. A.)

2,089 mg Subst. gaben 0,354 cm³ N₂ (22°, 735 mm) (O. A.)

C₅H₁₀O₃N₂ (146,15) Ber. C 41,09 H 6,90 N 19,17%

Gef. „ 41,03 „ 6,78 „ 18,97%

Die Mikroanalysen wurden teils im mikroanalytischen Laboratorium der Organisch-chemischen Anstalt, Basel (O. A.), teils im Laboratorium von F. Weiser, Basel (F. W.) ausgeführt.

¹) T. Purdie, W. Marshall, Soc. 59, 470 (1891), fanden für das D,L-Diamid den Smp. 175° (unkorr.).

Zusammenfassung.

Druckhydrierung von 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-taloseid- $\langle 1,5 \rangle$ mit *Raney*-Nickel in Methanol lieferte als Hauptprodukt 3-Desoxy- α -methyl-D-idoseid- $\langle 1,5 \rangle$, das nach Reinigung über die krystallisierte Benzalverbindung zur sirupösen freien 3-Desoxy-D-idose (= 3-Desoxy-D-talose) hydrolysiert wurde. Analoge Druckhydrierung von 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-guloseid gab in mässiger Ausbeute 3-Desoxy- α -methyl-D-guloseid- $\langle 1,5 \rangle$, das krystallisiert erhalten werden konnte. Hydrolyse lieferte die sirupöse freie 3-Desoxy-D-gulose (= 3-Desoxy-D-galactose). Damit sind alle 4 theoretisch möglichen 3-Desoxy-hexosen der D-Reihe bekannt geworden.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Otto Th. Huber, Bankangestellter von und in Riehen, und der Elsa, geb. Nägelin, wurde ich, Hansjörg Huber, am 25. Dezember 1923 in Basel geboren. Nach Besuch der Primarschule in Riehen betrat ich im Frühling 1934 das Realgymnasium in Basel; an dieser Anstalt bestand ich 1942 das Maturitätsexamen.

Gleich darauf begann ich mit dem Studium der anorganischen Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer an der Universität Basel. Im Sommer 1945 wechselte ich dann zur organischen Abteilung unter Herrn Prof. P. Ruggli† über. In dieser Zeit absolvierte ich auch das Nebenfachexamen in Physik. Nach bestandenem Vorexamen in organischer Chemie und Nebenfachexamen in physikalischer Chemie begann ich im Winter 1946/1947 an der pharmazeutischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. T. Reichstein mit der vorliegenden Doktorarbeit. Im Frühjahr 1948 absolvierte ich das dritte Nebenfachexamen in Hygiene-Bakteriologie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: P. Buchner, H. Erlenmeyer, C.A. Grob, Paul Huber, W. Kuhn, E. Miescher, H. Mohler, A. Portmann, T. Reichstein, P. Ruggli†, E. Schlittler, G. Senn†, J. Tomcsik und W. Vischer.

